

Entwicklungsarbeiten für Niedertemperatur-Brennstoffzellen im Institut für Technische Physik der TU Braunschweig

Ewe, Henning

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 37, 1985,
S.31-66



Verlag Erich Goltze KG, Göttingen

Entwicklungsarbeiten für Niedertemperatur-Brennstoffzellen im Institut für Technische Physik der TU Braunschweig

Von **Henning Ewe**, Hamburg

Vorgelegt von Günter Lautz

(Eingegangen am 11. 6. 1985)

1. Einleitung

Am Anfang seines 1955 in der Öffentlichen Sitzung der Akademie der Wissenschaften und der Literatur zu Mainz gehaltenen Festvortrages verweist E. Justi auf das Buch „Die nächste Million Jahre“ von Sir Charles Darwin und den darin prognostizierten wirtschaftlichen, sozialen und politischen Niedergang der Menschheit nach Verbrauch der Vorräte an fossilen Brennstoffen infolge des gegenwärtigen Raubbaus an diesen Energie-Ersparnissen vergangener geologischer Epochen. In diesem Vortrag schreibt E. Justi weiter: „Diese Zukunft hat schon jetzt begonnen, denn selbst wenn der gegenwärtige Kohleverbrauch nicht weiter steigt, werden die Steinkohlen des Ruhrreviers und Oberschlesiens bis 1900 m Tiefe in etwa 350 Jahren verbraucht sein, und schon in weniger als 50 Jahren werden die Braunkohlevorräte des Helmstedter Reviers ... erschöpft sein ... Diesem allmählichen Niedergang können wir nur entweichen, wenn es uns gelingt, neue Methoden der Erzeugung elektrischer Energie für die zukünftige Epoche vorzubereiten ...; andererseits müssen wir rechtzeitig neue wissenschaftlich-technische Prozesse ersinnen und entwickeln, um ohne Einschränkung der gegenwärtigen Energieerzeugung unsere Vorräte an fossilen Brennstoffen ökonomischer auszunutzen“ [1].

Diese Problematik, deren Aktualität spätestens seit den sogenannten Ölkrisen uns allen bewußt ist, hat E. Justi schon sehr früh beschäftigt und nicht mehr losgelassen, wie die zahlreichen Veröffentlichungen, Vorträge und Vorlesungen über die verschiedenen Methoden der *Energiedirektumwandlung* und deren praktisch-technische Durchführung zeigen.

2. Energiedirektumwandlung mit Brennstoffen

Besonders deutlich werden die Vorteile der Energiedirektumwandlung bei der Gewinnung elektrischer Energie aus chemischer Energie. Dieser Umwandlungsprozeß läuft ganz überwiegend in thermischen Kraftwerken ab, in denen die Oxidationsenergie fossiler Brennstoffe wie Kohle, Erdöl usw. auf dem Umwege über thermische und mechanische Energie in elektrische Energie umgeformt wird. Der Umwandlungswirkungsgrad derartiger Wärmekraftmaschinen ist nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik durch den Carnot-Faktor q begrenzt:

$$q = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

Höchstens der Bruchteil q der bei der höheren Temperatur T_2 aufgenommenen Wärme wird in Arbeit bzw. elektrische Energie überführt, die restliche Wärme wird bei der niedrigen Temperatur T_1 ungenutzt an die Umgebung abgegeben. Der Umweg der Energieumwandlung über die ungeordnete und deshalb nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik minderwertige Wärmeenergie ist die Hauptursache dafür, daß trotz jahrzehntelanger technischer Entwicklung auch moderne Dampfkraftwerke nur einen Umwandlungswirkungsgrad von maximal 40% erreichen.

In elektrochemischen Brennstoffzellen wird dagegen die chemische Energie ohne den Umweg über die thermische und mechanische Form der Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt. Abb. 1, die schematisch das Prinzip einer Brennstoffzelle mit Wasserstoff und Sauerstoff als Reaktionspartnern wiedergibt, zeigt das typische Merkmal dieser Form der Energiedirektumwandlung: H_2 - O_2 -Gemische können bekanntlich in der Knallgasreaktion detonationsartig miteinander reagieren, wobei infolge des irreversiblen Reaktionsverlaufes die gesamte Reaktionsenergie als Wärme freigesetzt wird. In der Brennstoffzelle nach Abb. 1 dagegen wird die Gesamtreaktion aufgespalten und örtlich getrennt in zwei (vereinfacht dargestellte) Teilreaktionen: in

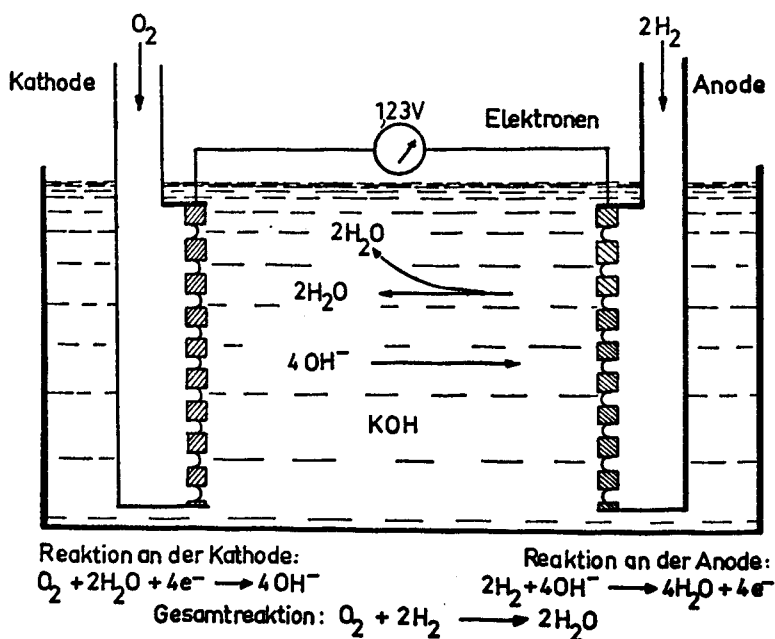
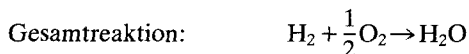
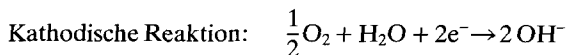


Abb. 1:

Schematischer Aufbau einer alkalischen H_2/O_2 -Brennstoffzelle.

die anodische Oxidation des Elektronen abgebenden Wasserstoffs und die kathodische Reduktion des Elektronen aufnehmenden Sauerstoffs:



Die beiden Teilreaktionen werden vom ionenleitenden Elektrolyten (hier KOH) getrennt. Der Elektronenübergang findet nur an den metallischen Elektroden statt, der direkte Austausch der Elektronen zwischen H_2 und O_2 mit explosionsartigem Reaktionsverlauf ist nicht möglich, da die metallischen Elektroden entweder nur mit dem Wasserstoff oder nur mit dem Sauerstoff zusammentreffen. Durch die unterschiedliche elektrochemische Affinität der Gase stellen die Elektroden verschiedene Potentiale ein. Die entstehende Potentialdifferenz oder Spannung kann einen Strom über einen äußeren Verbraucher fließen lassen, der im äußeren Kreis von Elektronen getragen wird, im Elektrolyten dagegen ein Ionenstrom ist.

Die Brennstoffzelle ist den bekannten Primärbatterien und Akkumulatoren recht ähnlich. Der prinzipielle Unterschied besteht darin, daß bei der Brennstoffzelle die Reaktionspartner (in Abb. 1 H_2 und O_2) kontinuierlich zugeführt und die Reaktionsprodukte (hier Wasser) abgeführt werden. Bei den Primärzellen und Akkumulatoren ist die „Brennstoffmenge“ dagegen fest eingebaut und begrenzt. Die Reaktionsprodukte können beim Akkumulator im Gegensatz zur Primärzelle durch einen von außen erzwungenen umgekehrten Stromfluß wieder regeneriert werden.

3. Spannung und Wirkungsgrad von Brennstoffzellen

Die Leerlaufspannung eines Brennstoffelementes mit vorgegebenen Reaktionspartnern und -endprodukten kann aus der Verbrennungsenthalpie ΔH der Reaktion berechnet werden. Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik kann aber nicht die gesamte Heizenthalpie in hochwertige elektrische Energie umgewandelt werden, sondern nur der um $T \cdot \Delta S$ verminderte Betrag von ΔH , wobei T die Reaktionstemperatur und ΔS die bei der Reaktion auftretende Entropieänderung ist. Wird der Druck p konstant gehalten, so kann nur die freie Enthalpie ΔG in elektrische Energie umgewandelt werden:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Beim Umsatz von einem Mol des jeweiligen Reaktionspartners fließt im äußeren Stromkreis die Ladungsmenge $n \cdot F$, wobei $F = 26,8 \text{ Ah}$ die Faraday-Ladung und n die Wertigkeit der Brennstoffmoleküle ist. Für die Leerlaufspannung $\Delta \varphi$ des Brennstoffelementes erhält man damit:

$$\Delta \varphi = \frac{\Delta G}{nF}$$

Die Leistungsziffer ε des Brennstoffelementes ist das Verhältnis der maximal elektrisch auswertbaren freien Enthalpie ΔG zum Heizwert ΔH :

$$\varepsilon = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - T \left(\frac{\Delta S}{\Delta H} \right).$$

Definitionsgemäß ist das Vorzeichen von ΔH bei energieliefernden Reaktionen negativ. Die Leistungsziffer ε kann nun bemerkenswerterweise größer als 1 werden (also ein Wirkungsgrad über 100%!), wenn die bei der Reaktion auftretende Entropieänderung positiv ist. Betrachtet man z.B. die gewöhnliche Verbrennung der Kohle zu CO_2 nach der Gleichung $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, so erscheint auf beiden Seiten der Gleichung je 1 mol des höchst ungeordneten Materiezustandes Gas. Dadurch wird die bei dieser Verbrennung der Kohle auftretende Entropieänderung ΔS Null sein. Dagegen tritt bei der unvollständigen Verbrennung der Kohle zu CO nach der Gleichung $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$, bei der aus 1 mol Gas die doppelte Gasmenge entsteht, eine Entropiezunahme auf, und die Leistungsziffer kann größer als 1 werden. Mit dieser Reaktion kann man theoretisch bei 1200 K ein ε von ca. 200% erreichen, wobei das Element nach Art einer Wärmepumpe der Umgebung Wärme entziehen und diese in elektrische Energie umwandeln würde.

4. Die Bischoff-Justi-Brennstoffzelle von 1956

Diese bekannten theoretischen Abschätzungen zeigen, daß die Energiedirektumwandlung mittels Brennstoffzellen sehr wirkungsvoll sein und den Wirkungsgrad der thermischen Kraftwerke um ein Mehrfaches übertreffen kann. Von dieser Überlegung ausgehend befaßten sich deshalb auch die ersten Arbeiten im Institut für Technische Physik der (damaligen) TH Braunschweig unter der Leitung von E. Justi mit der „direkten Verstromung“ von Kohle, d.h. der direkten Umsetzung der chemischen Energie von Kohle und Luftsauerstoff zu elektrischer Energie ohne den Zwischenschritt der thermischen Energie [2]. Abb. 2 zeigt schematisch das von Justi und Bischoff 1956 vorgestellte direkte Brennstoffelement, das eine Betriebstemperatur von 750°C besitzt. Als Sauerstoffelektrode dient in einem zunderfesten Eisenbecher befindliches gekörntes Kupferoxid $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$, in das Luftsauerstoff eingeblasen wird. Die dabei entstehenden O^{2-} -Ionen wandern durch einen dünnwandigen gasdichten Hohlzylinder aus Soda (Na_2CO_3) und bilden mit den Na^+ -Ionen der thermisch dissoziierten Soda Natriumoxid Na_2O . Die CO_3^{2-} -Ionen der Soda bilden mit dem Kohlenstoff der sich negativ aufladenden Kohlelektrode neutrales CO_2 , das zur Hälfte als Verbrennungsgas entweicht. Die anderen CO_2 -Moleküle bilden mit dem Na_2O wieder Na_2CO_3 und regenerieren damit den Elektrolyten.

Diese Zelle führte zu zwei grundsätzlichen Fortschritten: Die theoretische Leerlaufspannung von 1,04 V wurde zu über 99% erreicht, sie blieb im unbelasteten Dauerbetrieb monatelang unverändert. Sowie das Element aber auch nur wenig belastet wurde, wanderte Kohle in die Soda ein und zerstörte das Element innerhalb von wenigen Stunden.

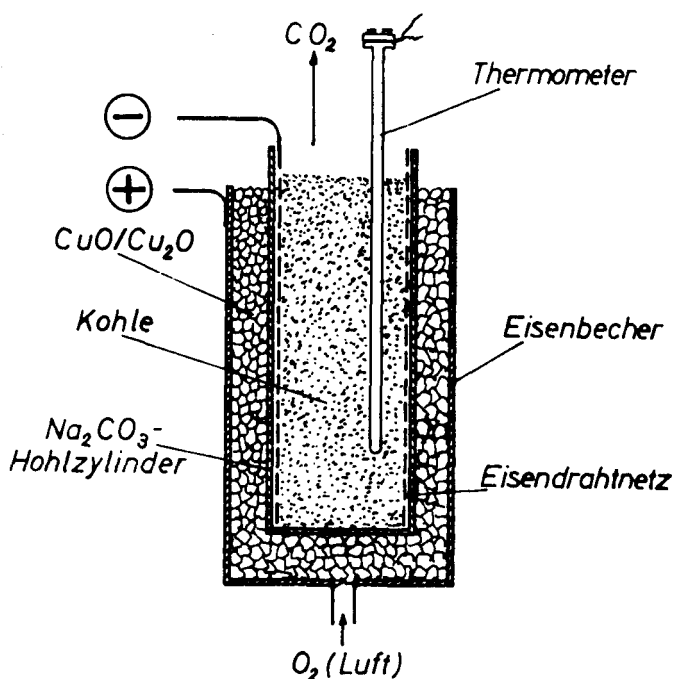


Abb. 2:

Brennstoffelement nach Bischoff und Justi zur direkten Umsetzung von Kohle. Als Anode dient eine Kohleschüttung, eine Kupferoxidschüttung als Sauerstoffkathode, ein Sodabecher als Elektrolyt.

5. Anforderungen an erfolgversprechende Brennstoffelemente

Der hohe Wirkungsgrad von Brennstoffzellen ist ein attraktiver Anreiz zu deren Verwirklichung. Die Bischoff-Justi-Zelle wie auch die Entwicklungen anderer Arbeitsgruppen ergaben aber, daß der Wirkungsgrad allein nicht entscheidend ist. Wichtiger für technische Ausführungen, die am Markt konkurrenzfähig sein sollen, sind andere Anforderungen wie geringe Werkstoffkosten (Vermeidung von Edelmetallen), hohes Leistungsgewicht, große Lebensdauer, d. h. vor allem relativ niedrige Betriebstemperatur zur Vermeidung der Korrosion usw. Diese Überlegungen führten dazu, die reaktionsträge Kohle mit den für ihre rasche Umsetzung erforderlichen hohen Temperaturen als Brennstoff zu vermeiden und stattdessen als wesentlich reaktionsfreudigeren Brennstoff Wasserstoff einzusetzen, der in einem thermischen Prozeß z. B. durch Vergasung der Kohle gewonnen werden kann. Wie die 3. Zeile in Abb. 3 andeutet, ist zwar ein geringer Energieverlust für die Umwandlung eines primären in den sekundären Brennstoff durch eine vorgelagerte Reaktion in Kauf zu nehmen, der Gesamtwirkungsgrad bleibt aber immer noch sehr hoch, und die mit dem Brennstoff Wasserstoff verbundenen reaktionskinetischen Vorteile überwiegen diesen Verlust bei weitem [2].

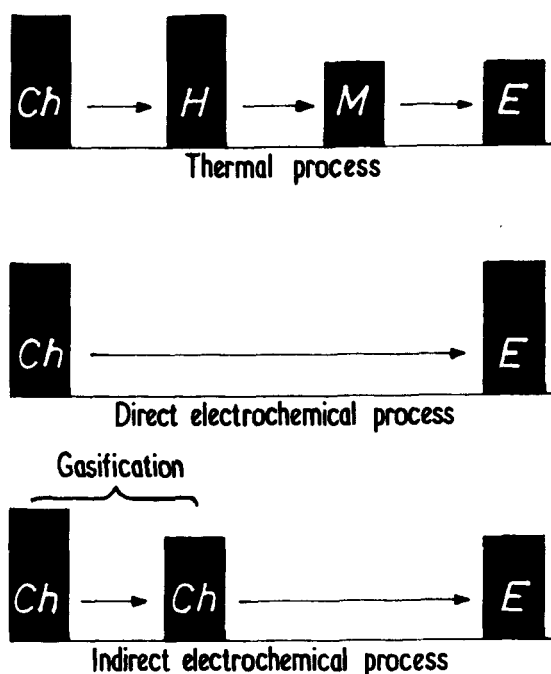


Abb. 3:

Wege für die Umwandlung von chemischer Energie Ch in elektrische Energie E über Wärmeenergie W und mechanische Energie M .

6. Aufbau einer H_2 - O_2 -Brennstoffzelle

Die Umwandlung der chemischen Energie des H_2 und O_2 in elektrische Energie in einem Brennstoffelement erfordert das Zusammenwirken der Gase, des ionenleitenden und die Reaktion in Teilreaktionen aufspaltenden Elektrolyten und der katalysierenden Elektroden. Aus transportbedingten geometrischen Gründen kann die Umsetzung der Gase nur in der Nähe der Dreiphasengrenze, an der der Elektrolyt, die Elektrode als Katalysator und das Gas zusammentreffen, geschehen. Die Gesamtreaktion, in deren Verlauf z. B. an der H_2 -Anode in einem alkalischen Elektrolyten aus einem H_2 -Molekül und 2 OH^- -Ionen unter der katalytischen Wirkung der Elektrodenoberfläche zwei H_2O -Moleküle und zwei Elektronen entstehen, setzt sich aus einer Folge nacheinander ablaufender Reaktionsschritte zusammen. Abb. 4 zeigt einen wahrscheinlichen Reaktionsweg: Das H_2 -Molekül tritt aus der Gasphase durch Lösung in den Elektrolyten über, diffundiert zur Elektrodenoberfläche und wird dort dissoziativ chemisorbiert. Die dabei entstehenden H_{ad} -Atome reagieren mit OH^- -Ionen zu H_2O unter Abgabe der Elektronen an die metallisch leitende Elektrode. Ähnliche Überlegungen gelten für die O_2 -Elektrode, wobei der Reaktionsmechanismus an der O_2 -

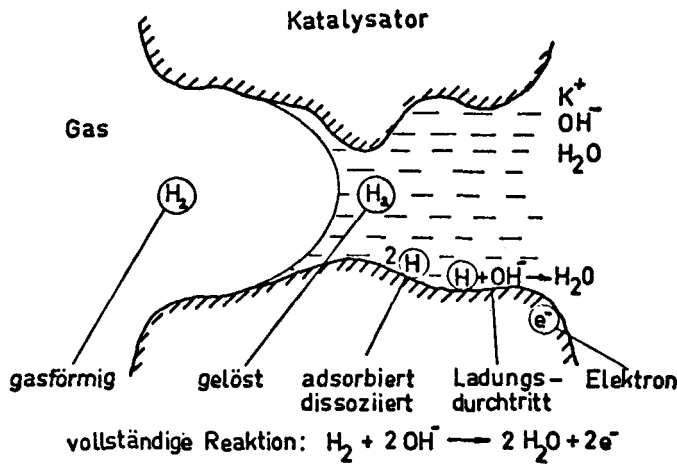


Abb. 4:

Schematische Darstellung der bei der anodischen H_2 -Oxidation in KOH ablaufenden Reaktionsschritte.

Kathode jedoch erheblich komplizierter ist und bisher noch nicht vollständig geklärt werden konnte.

An einer Dreiphasengrenze, wie sie Abb. 4 schematisch zeigt, entstehen nur sehr geringe Ströme in der Größenordnung von einigen μA . Um zu hohen, technisch interessanten Stromdichten zu gelangen, muß man die Länge dieser Dreiphasengrenze möglichst groß machen und/oder den Katalysator soweit aktivieren, daß um Zehnerpotenzen höhere Stromdichten erreicht werden. Bei beiden Verbesserungszielen muß der möglichst ungehinderte Transport der Reaktionspartner Gas, Ionen, Wasser, Elektronen und auch der Abtransport der entstehenden Reaktionswärme sichergestellt werden. Diesen beiden wichtigen Problemkreisen, der Verbesserung der eingesetzten Katalysatoren und der verfahrenstechnischen Unterstützung der Transportvorgänge in den Elektroden galt ein Großteil der im Institut für Technische Physik unter der Leitung von E. Justi seit 1956 durchgeführten Arbeiten. Über einige der erreichten Fortschritte soll im folgenden berichtet werden.

7. Verfahrenstechnische Unterstützung der Transportvorgänge in Gasdiffusionselektroden

Eine sehr große Länge der Dreiphasengrenze wird mit porösen Elektroden mit einigen 100.000 Poren pro cm^2 der geometrischen Oberfläche erreicht. Um eine innige Durchdringung von Gas, Elektrolyt und Elektrode zu erreichen, verwendet man biporöse Elektroden mit einesteils größeren Poren, die durch das unter einem Überdruck von 0,2 bis 1,2 bar stehende Gas freigedrück werden, und einem feineren Porensystem, welches aufgrund des in den feinen Poren herrschenden großen Kapillar-

druckes auch bei hohen Gasüberdrücken noch mit Elektrolyt gefüllt ist. Da sich diese beiden Porensysteme gegenseitig durchdringen, wird eine innige Vermischung von Gas, Elektrolyt und Katalysatorelektrode und damit die angestrebte große Länge der Dreiphasengrenze erreicht.

In den Brennstoffzellen wirken diese porösen Gasdiffusionselektroden als Trennwände zwischen Gas- und Elektrolytraum (s. Abb. 1). Das Entweichen von ungenutztem Gas durch einzelne durchgehende grobe Poren in den Elektrolytraum kann durch eine Hydrophobierung, z. B. durch Tetrafluorethylen o. ä., verhindert werden [3]. Eine andere Methode geht auf Bacon zurück [4]: Auf die sogenannte Arbeitsschicht, die den Katalysator enthält, wird eine sehr feinporige zweite Schicht, die Deckschicht, aufgebracht. Abb. 5 zeigt das Prinzip. Das Gas wird unter einem Überdruck zugeführt, der kleiner ist als der Kapillardruck in der Deckschicht, aber größer als der Kapillardruck in den groben Poren der Arbeitsschicht. Diese Deckschicht kann aus Asbestpapier oder gesintertem Metallpulver bestehen und hat nur die Aufgabe, das Entweichen des Gases zu verhindern; diese Schicht darf also keine größeren Poren enthalten, darf aber auch den Transport der Elektrolytionen und des Reaktionswassers nur so wenig wie möglich behindern.

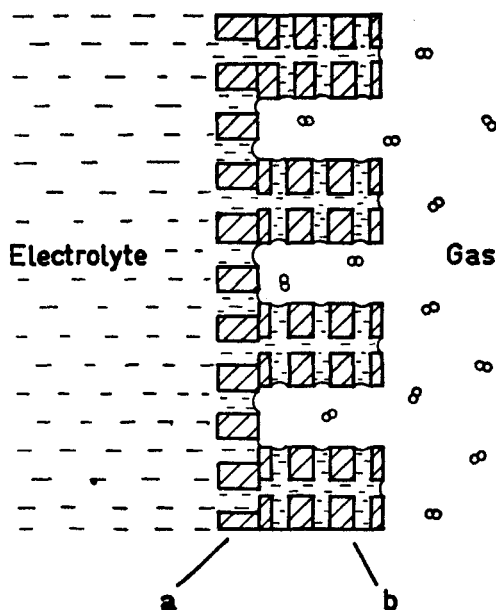


Abb. 5:
Prinzip einer zweischichtigen Gasdiffusionselektrode
a) Deckschicht b) Arbeitsschicht

7.1 Transportvorgänge in Gasdiffusionselektroden

Aus dem einfachen Reaktionsschema gemäß Abb. 4 und dem biporösen Aufbau der Elektroden nach Abb. 5 wird deutlich, welche Transportvorgänge in den Gasdiffusionselektroden auftreten:

- 1) Gastransport bis zum Elektrolytmeniskus
- 2) Lösung des Gases im Elektrolyten
- 3) Diffusion des im Elektrolyten gelösten oder an der Porenwandung chemisorbierten Gases bis zum Durchtrittsort
- 4) An- oder Abtransport des Reaktionswassers bzw. der OH^- -Ionen
- 5) Ionenleitung im Elektrolyten und Elektronenleitung im Metall der Elektroden bzw. über die Kontakte
- 6) Abführung der Reaktionswärme.

Diese Transportvorgänge müssen in den Elektroden durch entsprechende Maßnahmen unterstützt werden, damit man die erforderlichen hohen Stromdichten verwirklichen kann. Die möglichen verfahrenstechnischen Maßnahmen wurden im Institut für Technische Physik der TU Braunschweig für zwei in Deutschland entwickelte Elektrodentypen untersucht und entwickelt: Den Doppel-Skelett-Katalysator-Elektroden (kurz DSK-Elektroden) nach Justi und Winsel [2, 5] und den von v. Sturm, Nischik und Weidlich vorgeschlagenen gestützten Elektroden [6].

7.2 Das DSK-System

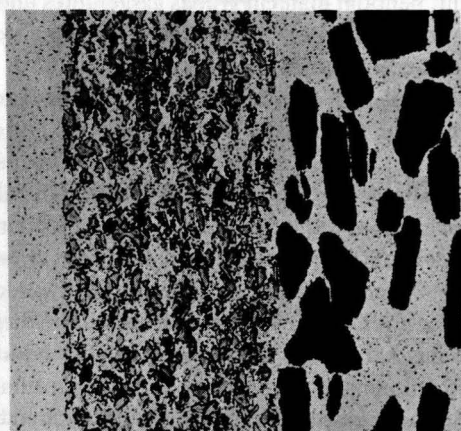
Wie schon erwähnt, benötigt man ein grobes gasgefülltes und ein feines elektrolytgefülltes Porensystem in den porösen Elektroden. Viele feine elektrolyterfüllte Poren erreicht man z. B. mit Raney-Katalysatoren.

Das Raney-Nickel für die H_2 -Anoden wird durch Auslaugung einer Ni-Al-Legierung gewonnen und hat eine Oberfläche von 30–150 m^2/g . Für die O_2 -Kathode kann analog Raney-Silber als Katalysator verwendet werden. Abb. 6a zeigt die Schwammstruktur derartiger Katalysatoren. Bei den DSK-Elektroden wird der Raney-Katalysator in ein mechanisch stabiles Stützskelett aus heißgepreßtem Metallpulver eingebettet. Abb. 6b zeigt das Schliffbild einer O_2 -DSK-Kathode, die aus Carbonylnickel als Stützgerüst und Raney-Silber als Katalysator heißgepreßt worden ist. Die feinporige Deckschicht besteht nur aus Carbonylnickel, während die Arbeitsschicht neben dem Carbonylnickel noch das katalytisch aktive Raney-Silber enthält. Um die Arbeitsschicht der Transporthemmungen auf der Gasseite wegen dünn halten zu können, besitzt diese Elektrode noch eine sehr grobporige mechanisch stabile Stützscheicht ohne Katalysator, deren grobe Poren durch Hinzumischen und späteres Herauslösen eines Salzfillers erzeugt wurden. Mit diesen Elektroden wurden erstmals Brennstoffzellen verwirklicht, die bei relativ niedriger Betriebstemperatur (60°C) Stromdichten bis 150 mA/cm^2 ermöglichten. Bei weiterer Steigerung der Stromdichte und entsprechender Erhöhung der Betriebstemperatur auf 80°C erwies sich die feinporige Deckschicht dieses Elektrodentyps z. T. jedoch als zu großer elektrischer Widerstand für die Ionenleitung (Diaphragmenwiderstand) und als nicht durchlässig genug für den Elektrolyt-



Abb. 6a:

REM-Aufnahme von aktiviertem Raney-Silber (Ag 20 Al 80; Korngröße $< 50 \mu\text{m}$).



a

b

c

Abb. 6b:

Schliffbild einer O₂/DSK-Elektrode in 80-facher Vergrößerung
a) Deckschicht b) Arbeitsschicht c) Stützschiicht.

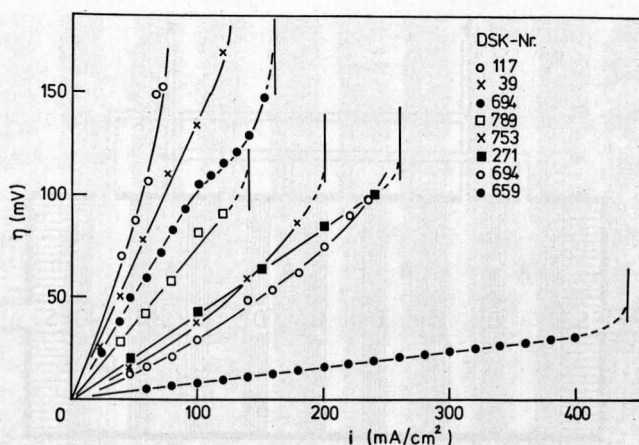


Abb. 7:

Kennlinien verschieden hergestellter H_2 -DSK-Elektroden bei $40^\circ C$ in $6\ n\ KOH$ (aus [2]). Die beste Elektrode Nr. 659 war kontrolliert aktiviert worden, die dadurch erreichte Verbesserung ist nicht langzeitstabil.

austausch zwischen Elektrolytraum und den feinen elektrolyterfüllten Poren der Arbeitsschicht. Den mit diesen Elektroden erreichten Fortschritt, aber auch die Grenzen dieses Elektrodentyps zeigen die Kennlinien in Abb. 7 aus [2]. Bei hohen Stromdichten knicken die Kennlinien fast senkrecht zu sehr großen Polarisationen hin ab. Dieses Verhalten läßt sich mit dem Auftreten eines Diffusionsgrenzstromes erklären: Auch bei weiterer Verbesserung des Katalysators kann keine höhere Grenzstromdichte erreicht werden, weil die Transportvorgänge in der Deckschicht (Ionenmigration, Wassertransport) geschwindigkeitsbestimmend sind. Insbesondere bei den O_2 -Kathoden waren nach längerer Betriebszeit diese Deckschichten zu dicht, da die Poren dieser Schicht durch Oxidation des Nickels zu voluminösem Hydroxid zuwuchsen.

Zur Verringerung der durch diese Deckschicht verursachten elektrolytseitigen Konzentrationspolarisation schlugen Wendtland und Winsel den sogenannten Eloflux-Aufbau mit Elektrolytspülung vor [7]. Abb. 8a zeigt, wie unter Verzicht auf besondere Gas- und Elektrolyträume zwischen zwei Elektrolytverteilerscheiben abwechselnd Anoden und Kathoden mit dazwischenliegenden feinporigen Asbestpapierdiaphragmen zu kompakten Zellblöcken vereinigt werden, die der Elektrolyt in axialer Richtung durchströmt, während die Reaktionsgase den Elektroden von den Rändern zugeführt werden. Es entstehen dabei innerhalb der Elektroden zwei sich kreuzende Ströme von Gas und Elektrolyt. Abb. 8b zeigt das Schliffbild eines solchen kompakten Eloflux-Paketes. Dieses Prinzip des Eloflux-Aufbaues läßt sich auf alle Arten elektrochemischer Zellen mit porösen Elektroden anwenden, und zwar mit besonderem Gewinn, wenn Elektrolyte geringer Ionenkonzentration oder -beweglichkeit verwendet werden, da der Spüleffekt dann einer besonders hohen Diffusionspolarisation entgegenwirkt.

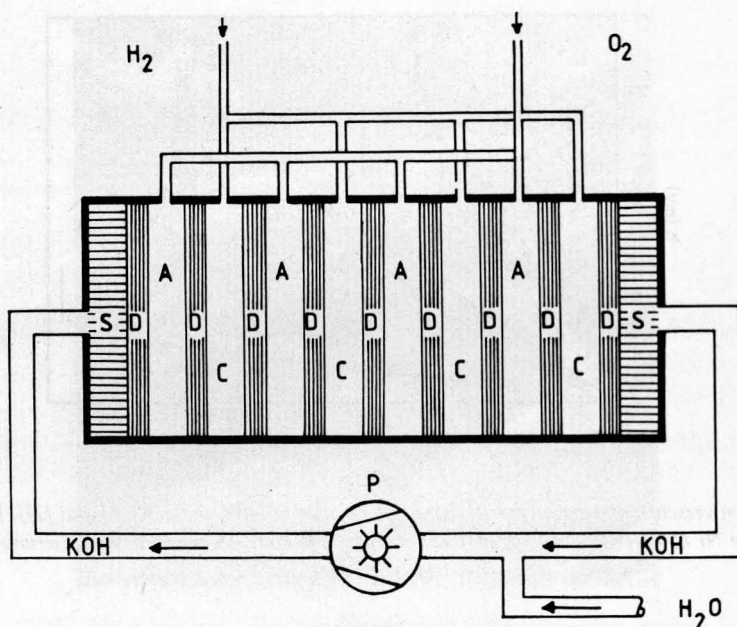


Abb. 8a:

Aufbau eines Elox flux-Zellenpaketes

A: H_2 -Anoden

S: Elektrolytverteilerschichten

K: O_2 -Kathoden

EP: Elektrolytpumpe.

F: Asbestpapier-Diaphragmen

Auch in den H_2 - O_2 -Brennstoffzellen nach dem Elox flux-Prinzip wurden die Konzentrationspolarisationen vermindert bzw. die Grenzstromdichte erhöht. Probleme ergaben sich jedoch dadurch, daß aufgrund des relativ hohen Strömungswiderstandes eines längeren Elox flux-Paketes nur eine begrenzte Elektrolytmenge pro Zeit- und Flächeneinheit durch die Elox flux-Zelle gespült werden kann. Bei hohen Stromdichten kann aber derart viel Reaktionswasser entstehen, daß kein stationärer Betrieb mehr möglich ist, weil der Druckgradient an der Einstromseite verschwindet und daher kein frischer Elektrolyt mehr einfließen kann [8]. Als problematisch erwies sich auch die Abführung der Verlustwärme, deren Abführung über den Außenrand nur ausreichend möglich ist, wenn der Durchmesser bzw. die Breite des Elox flux-Paketes 10 cm nicht wesentlich übersteigt. Bei Batterien mit größeren Elektroden muß die Verlustwärme durch zusätzliche, schnell durchströmte Elektrolytverteiler zwischen den einzelnen Zellen abgeführt werden. Praktisch erwies sich eine Stromdichte von ca. 100 mA/cm^2 als günstig. Die Elox flux-Zelle ist vor allem dann von Vorteil, wenn die entstehende Verlustwärme gering ist, wie z. B. bei der H_2O -Elektrolyse. Dort ist auch die Elektrolytpülung weniger problematisch, da das Elektrolytvolumen vermindert wird. Für dieses Einsatzgebiet haben sich die Elox flux-Zellen als sehr geeignet erwiesen, typische Kennlinien zeigt Abb. 9 [9].

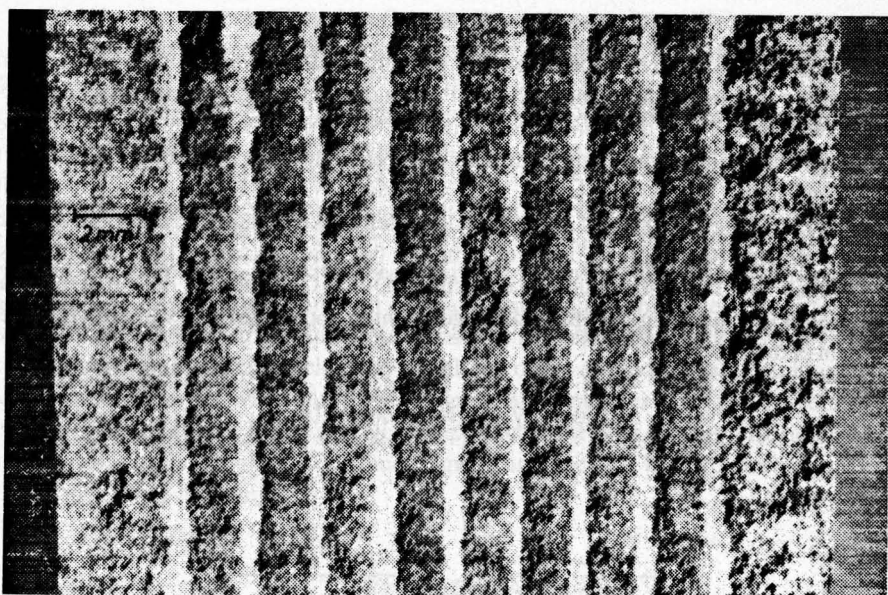


Abb. 8b:

Schnitt durch ein Eloxal-Elektrodenpaket (aus [8]).

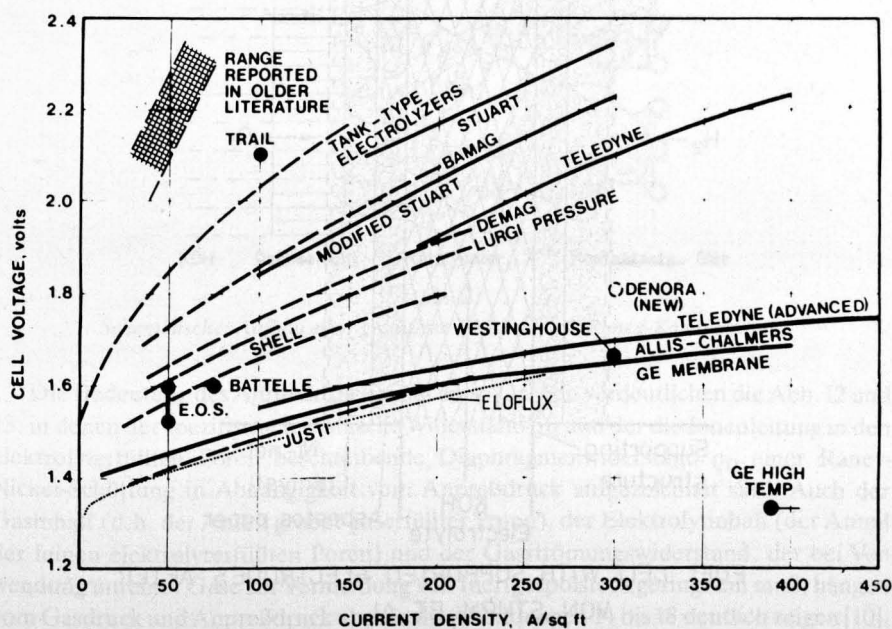


Abb. 9:

Kennlinien von verschiedenen Wasserelektrolyseuren.

7.2 Gestützte Gasdiffusionselektroden

Das Prinzip der Brennstoffzellen mit gestützten Elektroden zeigt Abb. 10. Den Elektrolytraum bildet Streckmetall hoher Porosität mit geringem elektrolytischen Strömungswiderstand, auf das von beiden Seiten Asbestpapierdiaphragmen als gasdichte Deckschichten aufgebracht sind. Auf den anderen Seiten des Asbestpapiers befindet sich eine dünne Katalysatorschicht, z. B. aus Raney-Nickel, Raney-Ag o. ä., die mit Nickelnetzen angedrückt wird. Aufgrund der guten Elektrolytumwälzung kann die Verlustwärme abgeführt werden, und aufgrund der dünnen Elektroden mit kurzen Transportwegen sind hohe Stromdichten erreichbar. Durch Optimierung der Strukturparameter und Verringerung der Transportwege konnten noch zahlreiche weitere Verbesserungen erzielt werden.

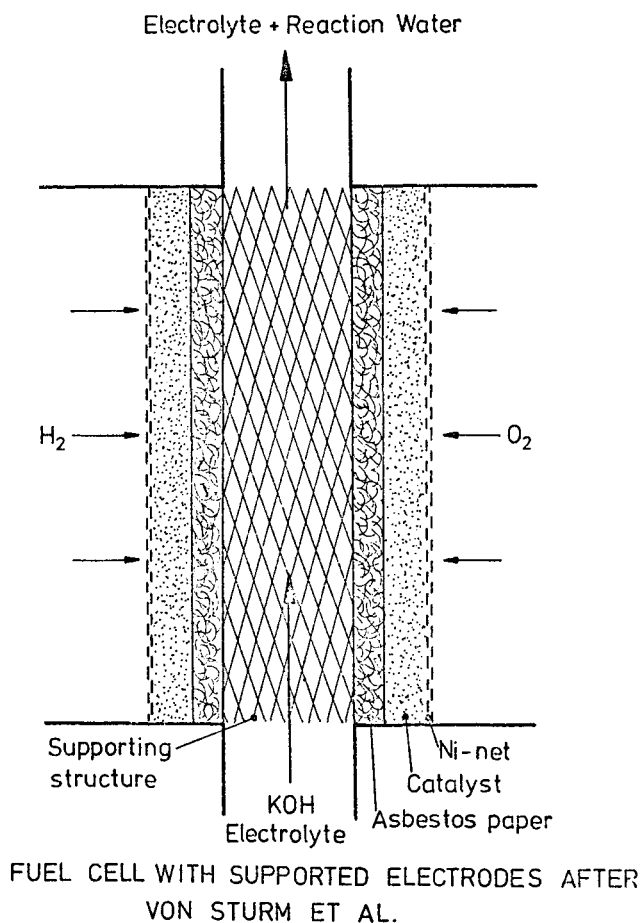


Abb. 10:
Brennstoffzelle mit gestützten Elektroden

Abb. 11 zeigt den schematischen Schnitt durch eine gestützte Elektrode. Man erkennt wieder das System grober gasgefüllter Poren und das System feiner elektrolytgefüllter Poren. Für hohe Stromdichten ist eine gute Gasversorgung erforderlich, d. h. viele grobe Poren. Gleichzeitig ist auch ein geringer Diaphragmenwiderstand nötig, d. h. viele feine Poren. Darüberhinaus muß der elektrische Kontaktwiderstand zwischen den Körnern und zum Kontaktnetz klein sein. An der Grenze Asbest/Katalysatorschicht dürfen keine großflächigen Gaspolster mit elektrisch isolierender Wirkung entstehen. Alle diese Größen werden von den mechanischen Eigenschaften des Katalysators wie Korngröße, Porosität, Festigkeit u. a. beeinflusst, aber auch ganz wesentlich von dem Anpreßdruck, mit dem die Katalysatorpulverschicht verdichtet worden ist: Bei hohem Anpreßdruck sind die elektrischen Kontaktwiderstände gering. Es gibt kaum grobe Poren, die vielen elektrolyterfüllten Poren vermindern den Diaphragmenwiderstand. Dagegen wird die Gasversorgung aufgrund der wenigen gasgefüllten Poren ungenügend sein. Bei zu geringem Anpreßdruck ist zwar die Gasversorgung sehr gut, dagegen ist der Kontaktwiderstand zu groß, und auch die Elektrolytmenge in der Elektrode ist viel zu gering.

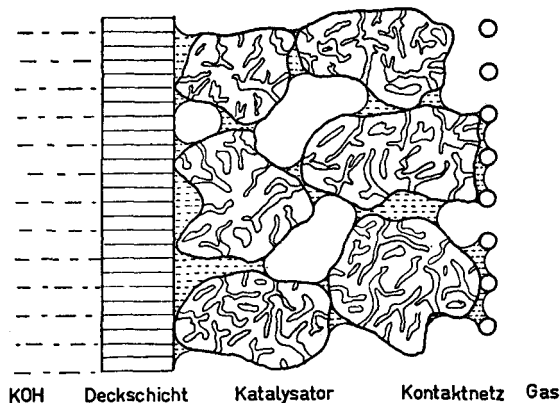


Abb. 11:

Schematischer Aufbau einer gestützten Elektrode mit Raney-Katalysatoren.

Die Bedeutung des Anpreßdruckes auf diese Größen verdeutlichen die Abb. 12 und 13, in denen der spezifische metallische Widerstand ϱ_M und der die Ionenleitung in den elektrolyterfüllten Poren beschreibende Diaphragmenwiderstand ϱ_D einer Raney-Nickel-Schüttung in Abhängigkeit vom Anpreßdruck aufgezeichnet sind. Auch der Gasinhalt (d. h. der Anteil grober gasgefüllter Poren), der Elektrolytinhalt (der Anteil der feinen elektrolyterfüllten Poren) und der Gasströmungswiderstand, der bei Verwendung unreiner Gase zur Vermeidung von Inertgaspolstern gering sein muß, hängen vom Gasdruck und Anpreßdruck ab, wie die Abbildungen 14 bis 18 deutlich zeigen [10].

Diese Größen beeinflussen alle zusammen auf komplexe Weise die Elektrodenkennlinien. Mit einer Apparatur, mit der der Anpreßdruck reproduzierbar und meßbar

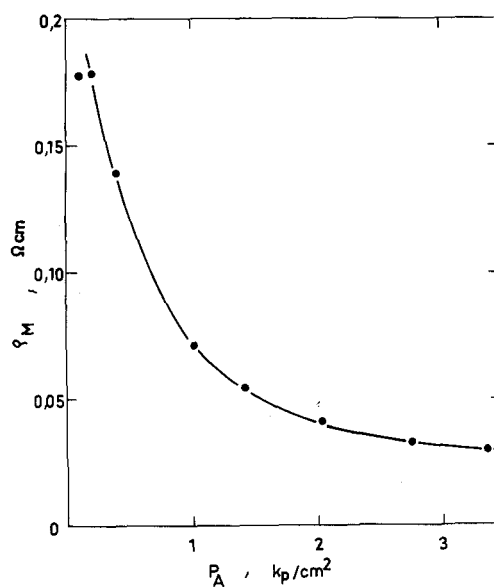


Abb. 12:

Der spezifische elektrische Widerstand q_M einer Raney-Nickel-Schüttung in 6 n KOH als Funktion des Anpreßdruckes p_A .

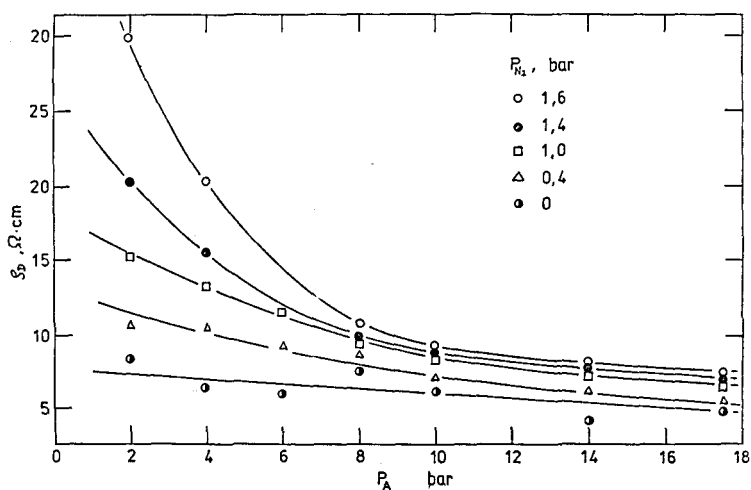


Abb. 13:

Diaphragmenwiderstand q_D einer Raney-Nickel-Schicht als Funktion des Anpreßdruckes p_A bei 60°C. Der Gasdruck (Stickstoff) ist Parameter.

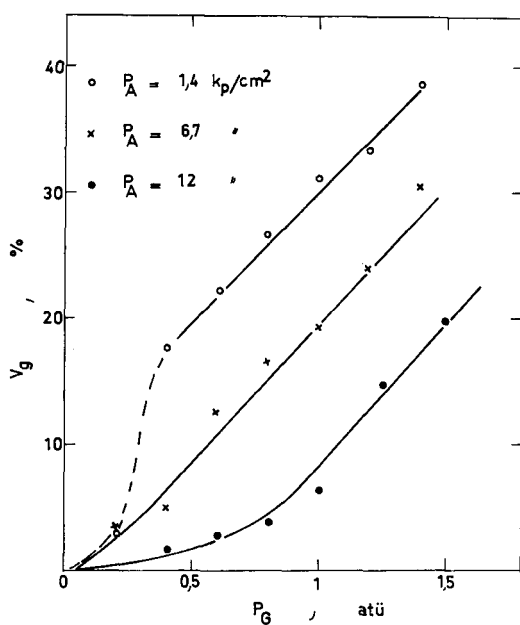


Abb. 14:

Gasinhalt V_g einer Raney-Nickel-Schüttung in Vol.-% als Funktion des Gasdruckes.
Parameter ist der Anpreßdruck p_A .

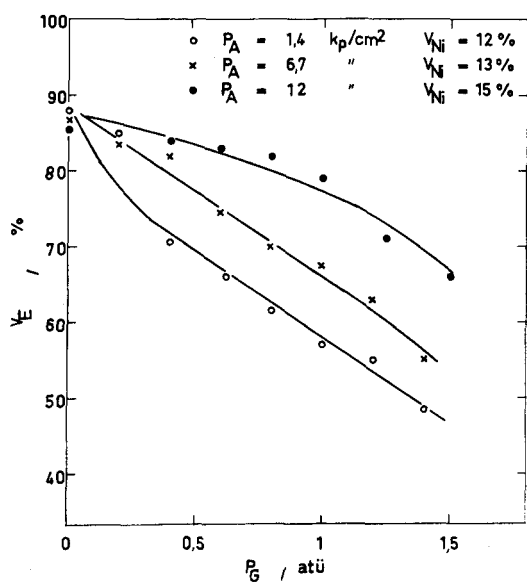


Abb. 15:

Elektrolytinhalt V_E einer Raney-Nickel-Schüttung in Vol.-% als Funktion des Gasdruckes p_G .
Parameter ist der Anpreßdruck p_A .

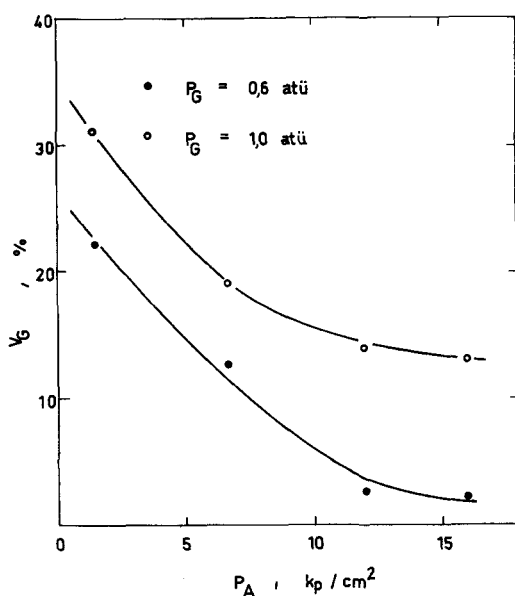


Abb. 16:

Gasinhalt V_G einer Raney-Nickel-Schüttung in Vol.-% als Funktion des Anpreßdruckes P_A mit dem Gasdruck p_G als Parameter.

eingestellt werden konnte, wurden die Kennlinien von Elektroden mit verschiedenen Katalysatoren (konserviertes Raney-Nickel, Raney-Ag, Ag 20/Al 80 und durch chemische Fällung gewonnener Ag-Katalysator) gemessen. Die mit einer Raney-Ag-O₂-Kathode bei 60°C bei verschiedenen Potentialen erreichbaren Stromdichten zeigt Abb. 19 als Funktion des Anpreßdruckes [11, 12]. Die maximal erreichbare Stromdichte hängt weiter von der Betriebstemperatur und von der Katalysatorbelegung ab. Abb. 20 zeigt die Abhängigkeit von der Katalysatorbelegung.

Durch derartige Optimierung des Verhältnisses gas- zu elektrolyterfüllten Poren lassen sich deutliche Erhöhungen der Stromdichten auf ein Mehrfaches der zuvor gemessenen Werte erreichen, was die Bedeutung der verfahrenstechnischen Unterstützung der Transportprozesse für Elektroden mit hohen Stromdichten bestätigt.

8. Raney-Nickel-Katalysatoren

Weitere Verbesserungen der Kennlinien sind durch die Verwendung leistungsfähigerer Katalysatoren möglich. Hand in Hand mit der Verbesserung der Transportprozesse ging die Entwicklung besserer Katalysatoren einher, da zur Erzielung hoher Stromdichten bei geringen Polarisierungen und langen Lebensdauern weder die vom Katalysator bestimmte Durchtrittsreaktion noch die Transportgrößen wie Diffusions- oder Konzentrationspolarisation allein geschwindigkeitsbegrenzend sein dürfen. Eine

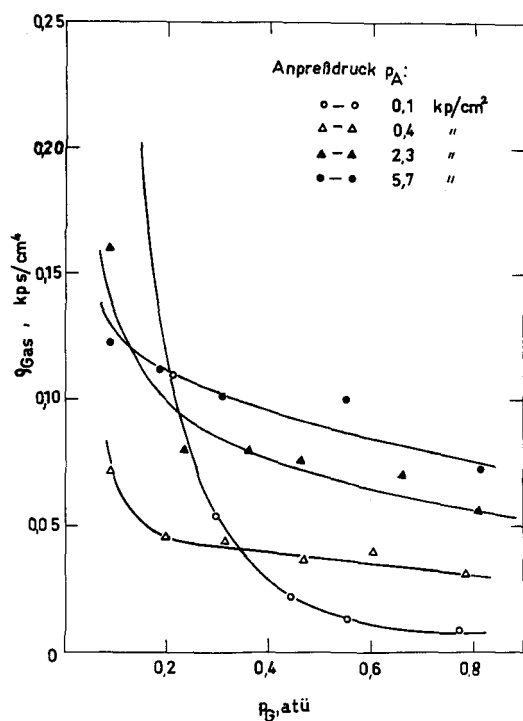


Abb. 17:

Spezifischer Gasströmungswiderstand q_{Gas} der Raney-Nickel-Schüttung als Funktion des Gasdruckes p_G mit dem Anpreßdruck p_A als Parameter.

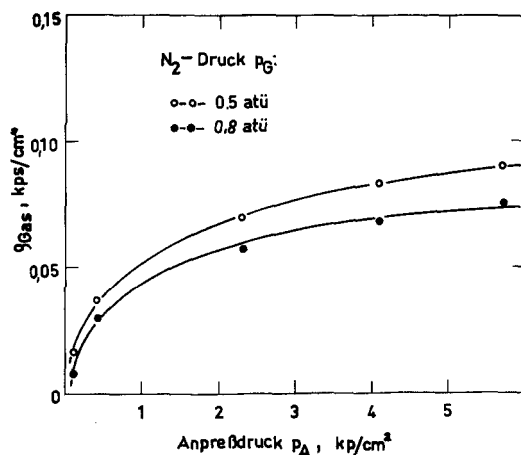


Abb. 18:

Spezifischer Gasströmungswiderstand q_{Gas} einer Raney-Nickel-Schüttung als Funktion des Anpreßdruckes p_A mit dem Gasdruck als Parameter.

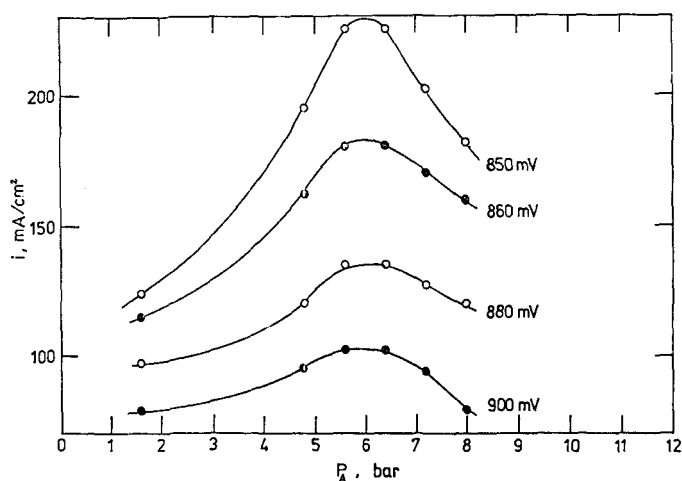


Abb. 19:

Stromdichte einer gestützten Elektrode mit $50 \text{ mg}/\text{cm}^2$ Raney-Ag-Katalysator bei konstantem Potential (gegen die rev. H_2 -Elektrode in demselben Elektrolyten 6 m KOH) als Funktion des Anpreßdruckes p_A ($T = 60^\circ\text{C}$, $p_0 = 1 \text{ bar}$).

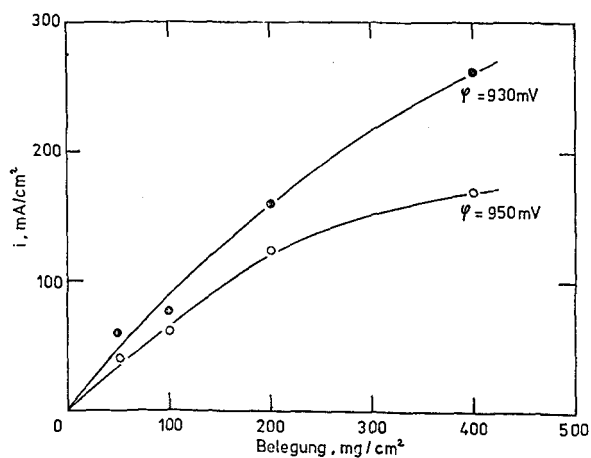


Abb. 20:

Stromdichte i bei konstantem Potential als Funktion der Raney-Ag-Katalysatorbelegung. 60°C , $p_0 = 1 \text{ bar}$.

Elektrode mit hervorragendem Katalysator, aber schlechten Transporteigenschaften ist genauso ungeeignet für technische Anwendungen wie eine Elektrode mit schlechtem Katalysator, aber guten Transporteigenschaften.

Justi und Winsel führten 1954 Raney-Katalysatoren in die Elektrochemie ein. Insbesondere das Raney-Nickel wurde ständig weiter entwickelt, wobei zwei Linien verfolgt wurden: Verbesserung der katalytischen Aktivität des Raney-Nickels durch Zulegierung weiterer Metalle und/oder durch partielle oberflächliche Oxidation des Nickels zu $\text{Ni}(\text{OH})_2$ und NiO . Diese Arbeiten erfolgten im regen wissenschaftlichen Austausch mit anderen Arbeitsgruppen (Siemens; Varta; Heyrovski-Institut, Prag; Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau; u. a.) und werden auch heute noch von Forschungsteams in Deutschland, Belgien usw. fortgesetzt [13, 14].

8.1 Raney-Nickel-Katalysatoren mit Zulegierungen

Die Leistungsfähigkeit einer Elektrode wird i. a. durch ihre Strom-Spannungskennlinie bei fester Temperatur und konstantem Gasdruck charakterisiert. Die Kennlinie hängt von den Eigenschaften des Katalysators und dem Aufbau der Elektrode bzw. deren Transportgrößen ab. Um den Katalysator weitgehend unabhängig von der Elektrodenstruktur, dem Gasdruck u. a. charakterisieren zu können, wird häufig die Austauschstromdichte des Katalysators verwendet. Die vom Katalysator in den H_2 -Elektroden zu beschleunigende Reaktion ist die i. a. geschwindigkeitsbestimmende Durchtrittsreaktion. Die Messung der Austauschstromdichte I_0 dient der Ermittlung des Durchtrittswiderstandes $R_d = RT/I_0$. Bei porösen Elektroden und Katalysatoren muß I_0 mit instationären Methoden ermittelt werden, um Verfälschungen durch Konzentrationsänderungen zu vermeiden. Üblich ist die potentiostatische Spannungssprungmethode [10, 15, 16, 17].

Um den eingesetzten Katalysator auch vollständig und nicht nur in der Nähe der elektrolytseitigen Deckschicht zu erfassen, werden für diese Messungen die üblichen gestützten Elektroden mit nur sehr geringer Katalysatorbelegung von 10 bis 20 mg/cm^2 verwendet.

Das Ergebnis derartiger Messungen zeigen Abb. 21 und 22. Die verwendeten Katalysatoren wurden aus Legierungen mit 50 Gew.-% Al hergestellt. Die anderen 50 Gew.-% beinhalten den Zulegierungsanteil (in den Abbildungen in Gew.-%) und den Ni-Anteil [15-18]. Das mit Molybdän dotierte Raney-Nickel weist eine sehr hohe Austauschstromdichte auf, jedoch ist dieser Katalysator bei erhöhten Temperaturen nicht beständig. Als besonders geeignet erwies sich eine Dotierung des Raney-Nickels mit 2% Ti. Diese Dotierung erhöht die Austauschstromdichte drastisch und verbessert gleichzeitig die Langzeitstabilität des Katalysators [11, 17, 18].

Die Austauschstromdichte charakterisiert nicht pauschal die gesamte anodische H_2 -Oxidation, sondern nur den Teilschritt der Durchschnittsreaktion. Für die Beurteilung des Katalysators ist deshalb auch die Messung der η -I-Kennlinien erforderlich. Um die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren bei der anodischen H_2 -Oxidation mit möglichst geringen Beeinflussungen durch die zuvor betrachteten Transportgrößen zu ermitteln, werden die Kennlinien mit sehr dünnen gestützten Elektroden gemessen,

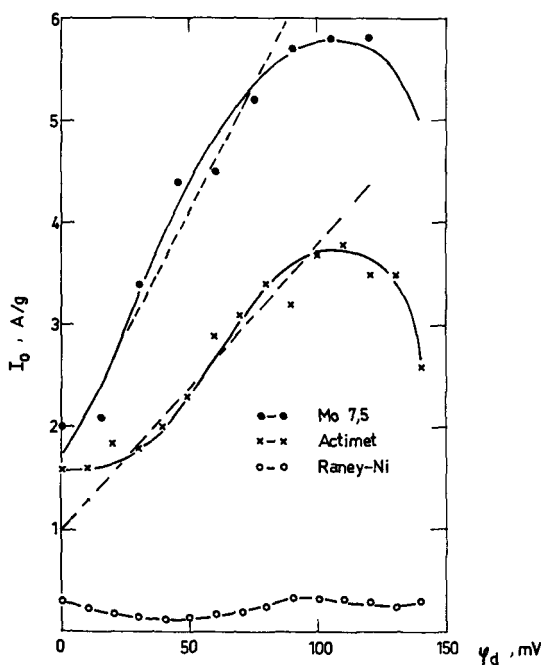


Abb. 21:

Austauschstromdichte I_0 von Raney-Nickel (aus der Legierung Al 50 Ni 50), von mit 7,5% Mo dotiertem Raney-Nickel und von luftoxidiertem und getempertem Raney-Nickel (Actimet) als Funktion des Potentials ψ_d gegen $H_{2,rev}$.

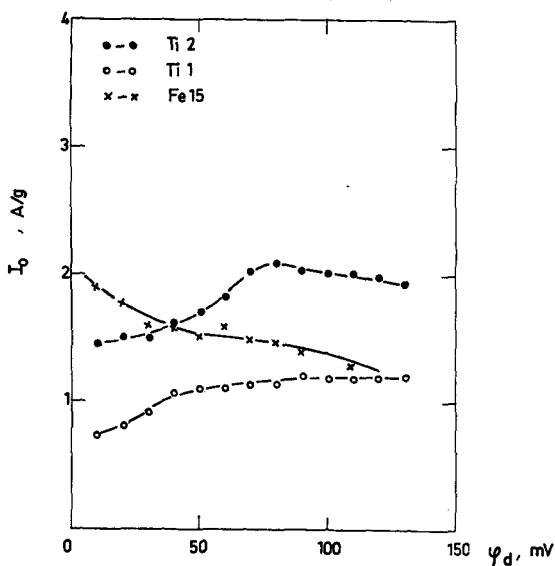


Abb. 22:

Austauschstromdichte I_0 der Raney-Nickel-Katalysatoren mit 1% Ti, mit 2% Ti und mit 15% Fe als Funktion des Potentials ψ_d .

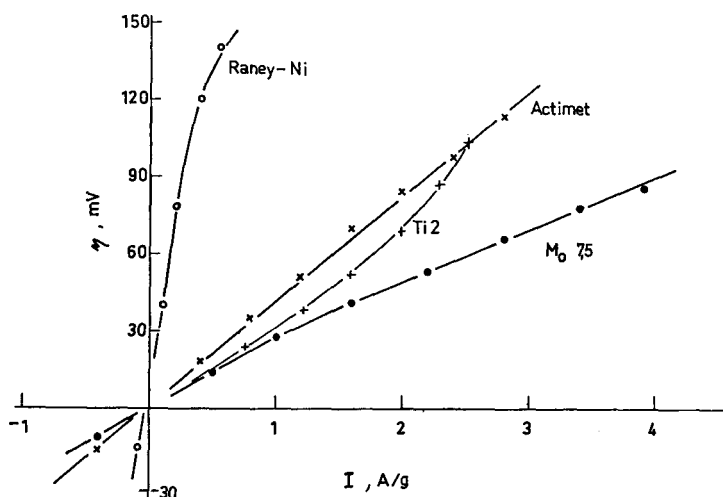


Abb. 23:

Stationäre η - I -Kennlinien bei 22°C von gestützten H_2 -Anoden mit verschiedenen Raney-Nickel-Katalysatoren.

die lediglich 10 bis 30 mg/cm² Katalysator enthalten. Die Stromdichte wird dann auf das Katalysatorgewicht bezogen. Die technisch pro Elektrodenfläche erreichbare Stromdichte kann man hieraus mit der Annahme einer Katalysatorbelegung von 100 bis 150 mg/cm² ermitteln.

Die bei 22°C ermittelten, IR-korrigierten Kennlinien von Elektroden mit undotiertem Raney-Nickel und mit dotierten Raney-Nickel-Katalysatoren zeigt Abb. 23. Deutlich ist die enorme Zunahme der Stromdichten zu erkennen, die durch Temperaturerhöhung auf 60 bis 80°C weiter auf ca. den dreifachen Wert angehoben werden können. Deutlich wird auch die Überlegenheit der Dotierung mit 2% Ti über die anderen Zulegerungen. Da heute vor allem die Langzeitstabilität der Elektroden von herausragender Bedeutung ist und dieser Katalysator diese Forderung am besten erfüllt, wird heute nahezu ausschließlich Raney-Nickel mit 2 Gew.-% Ti verwendet [19, 20].

8.2 Partiiell zu $Ni(OH)_2$ oxidiertes Raney-Nickel

Die elektrochemische Aktivität des Ti-dotierten Raney-Nickels läßt sich durch Trocknung des Katalysators im Vakuum mit nachfolgender langsamer Oxidation durch Luft, wobei die Temperatur des Katalysators 60°C nicht wesentlich überschreiten darf, weiter steigern [21-26]. Gleichzeitig verliert der Katalysator bei dieser Oxidation und durch das dabei auf seiner Oberfläche entstehende $Ni(OH)_2$ und NiO seine pyrophore Eigenschaften, wodurch die Aufbewahrung und Verarbeitung wesentlich erleichtert werden.

Um den Einfluß des bei dieser langsamen und temperaturkontrollierten Oxidation auf der Ni-Oberfläche entstehenden α - $Ni(OH)_2$ auf die katalytische Aktivität des Kata-

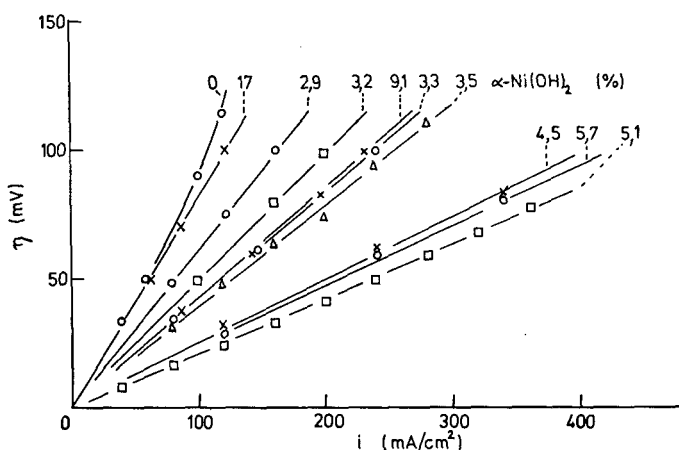


Abb. 24:

η - I -Kennlinien von gestützten H_2 -Elektroden mit Raney-NiTi₂-Katalysatoren mit unterschiedlichen $Ni(OH)_2$ -Gehalten. 30 mg/cm² Katalysator, 6 m KOH, 80°C, $p_{H_2} = 0,8$ bar.

lysators zu untersuchen, wurden durch unterschiedliche Vortrocknungszeiten Proben mit verschiedenen Hydroxid-Gehalten präpariert. Die Proben wurden in gestützte Elektroden eingebaut und durch H_2 -Gas im Elektrolyten reaktiviert. Die dann mit diesen Elektroden bei 80°C gemessenen Kennlinien zeigt Abb. 24 mit dem Hydroxid-gehalt als Parameter. In Abb. 25 sind die bei 100 mV Polarisation gemessenen Stromdichten und in Abb. 26 die Austauschstromdichte als Funktion des $Ni(OH)_2$ -Gehaltes aufgetragen. Bei 5,1% $Ni(OH)_2$ zeigen beide Kurven ein deutliches Maximum [26, 27].

Eine theoretische Analyse des stationären Betriebes derartiger Elektroden gemäß Abb. 4 führte zu der Annahme, daß neben der Durchtrittsreaktion die Diffusion des Wasserstoffs von der Gas/Elektrolytgrenze zum Durchtrittsort geschwindigkeitsbegrenzend wirkt. Diese Diffusion kann im Elektrolyten der feinen Poren, aber auch auf der Ni-Oberfläche der Porenwanderungen erfolgen [10, 26, 28].

Aufgrund theoretischer Abschätzungen wurden aus den Stromdichten in Abb. 25 die dazugehörigen Durchtrittspolarisationen berechnet. Die Diffusionspolarisation ist dann jeweils die Differenz zur Gesamtpolarisation von 100 mV. In Abb. 27 sind beide Anteile aufgetragen. Die Durchtrittspolarisation sinkt mit zunehmendem $Ni(OH)_2$ -Gehalt, die Diffusionspolarisation steigt an. Offenbar wirken die $Ni(OH)_2$ -Teilchen als katalytische Zentren, behindern aber gleichzeitig die Oberflächendiffusion. Das Optimum ist bei 5,1% $Ni(OH)_2$ erreicht [26, 27].

Neben der Kennlinie ist das Langzeitverhalten des Katalysators von ausschlaggebender Bedeutung. Abb. 28 zeigt die Ergebnisse von Langzeitversuchen mit Elektroden, die Katalysatoren mit verschiedenen $Ni(OH)_2$ -Anteilen enthielten. Die luft-oxidierten Katalysatoren altern unter den gewählten harten Bedingungen (80°C, 4 A/g) deutlich langsamer als das unvorbehandelte, aber an sich schon recht stabile Raney-Nickel mit 2% Ti. Dieses Ergebnis ist das Resultat der anfangs niedrigen Polarisation

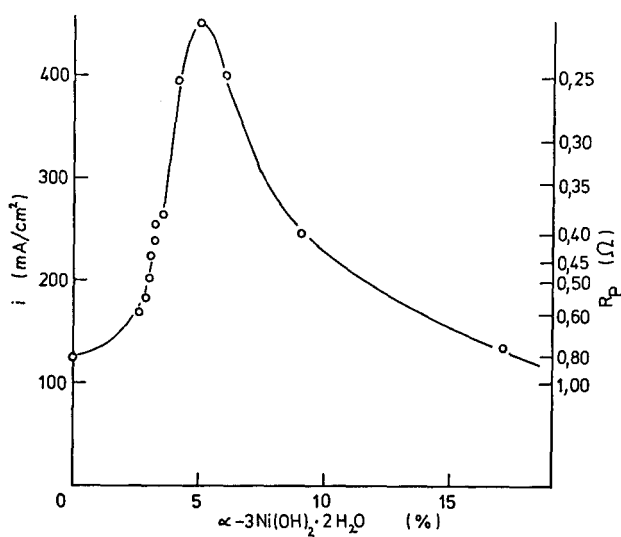


Abb. 25:

Einfluß des $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ -Gehaltes auf die Stromdichte von luftoxidierten Raney-NiTi₂-Katalysatoren bei der konstanten Polarisation 100 mV und 80°C.

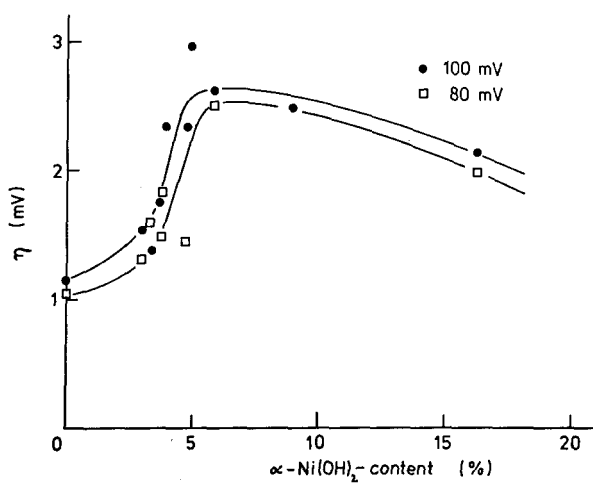


Abb. 26:

Austauschstromdichte von Raney-NiTi₂-Katalysatoren bei 80 mV und 100 mV gegen H₂-rev bei 20°C als Funktion des Ni(OH)₂-Gehaltes.

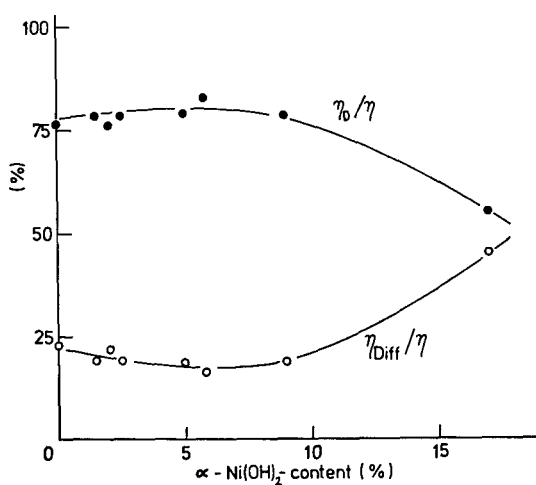


Abb. 27:

Prozentuale Aufteilung der Gesamtpolarisation von 100 mV in Diffusions- und Durchtrittspolarisation als Funktion des α -Ni(OH)₂-Gehaltes der Katalysatoren.

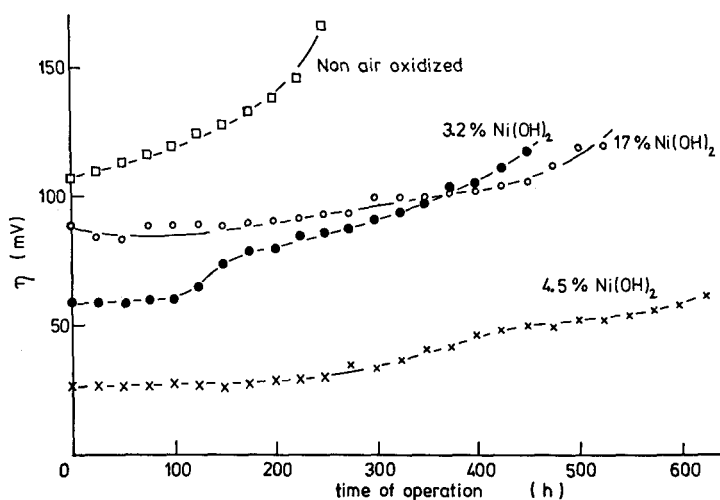


Abb. 28:

Galvanostatische Dauerversuche mit nicht luftoxidierten (1) und luftoxidierten (2–4) Katalysatoren bei 80°C, 4 A/g und 30 mg/cm² Katalysatorbelegung.

dieser Katalysatoren aufgrund ihrer höheren katalytischen Aktivität. Diese Verbesserung ist aber nur vorübergehend: Offensichtlich wird bei 80°C das erzeugte Ni(OH)_2 langsam reduziert. Eine dauerhafte Verbesserung kann nur durch Stabilisierung dieses Hydroxides bzw. durch Erzeugung eines stabileren Oxides erreicht werden.

8.3 Teilweise zu NiO oxidiertes Raney-NiTi2

Wenn das oberflächlich zu Ni(OH)_2 oxidierte Raney-Nickel über 160°C erhitzt wird, zersetzt sich das Hydroxid zu NiO und H_2O . Das dabei entstehende grob kristalline, inaktive NiO ist thermisch sehr stabil und muß, damit es katalytisch wieder aktiv wird, teilweise bei Temperaturen über 300°C in H_2 -Atmosphäre wieder reduziert werden [24]. Durch Temperung des langsam luftoxidierten und dabei teilweise zu Ni(OH)_2 oxidierten Raney-NiTi2 bei 350°C im H_2 -Strom werden beide Schritte gleichzeitig vollzogen. Durch Variation der kontrollierten Luftoxidation bzw. der vorangehenden Trocknung und Änderung der Temperungszeiten wurde das Ni:NiO:Ni(OH)_2 -Verhältnis der Raney-NiTi2-Katalysatorproben systematisch variiert. In Abb. 29 sind die Kennlinien einer Katalysatorserie aufgetragen, wobei als Ausgangsmaterial Raney-NiTi2 mit 4,5% Ni(OH)_2 -Gehalt diente, das verschieden lange bei 350°C im H-Strom getempert wurde. Eine bessere Übersicht auch hinsichtlich von Katalysatorproben mit anderen anfänglichen Ni(OH)_2 -Anteilen gibt Abb. 30, in der die bei 100 mV Gesamtpolarisation gemessenen Stromdichten als Funktion der Temperzeit aufgetragen sind. Eine Temperzeit von 5 bis 10 min verbessert fast alle Katalysatoren deutlich. Selbst die Probe mit der besten Anfangsstromdichte von 400 mA/cm^2 wird durch die Temperung noch aktiver [11, 29].

Um einen Überblick und Vergleich des Einflusses der beiden Parameter Ni(OH)_2 -Gehalt und Temperzeit auf die Stromdichte zu erreichen, ist in Abb. 31 in quasi drei-

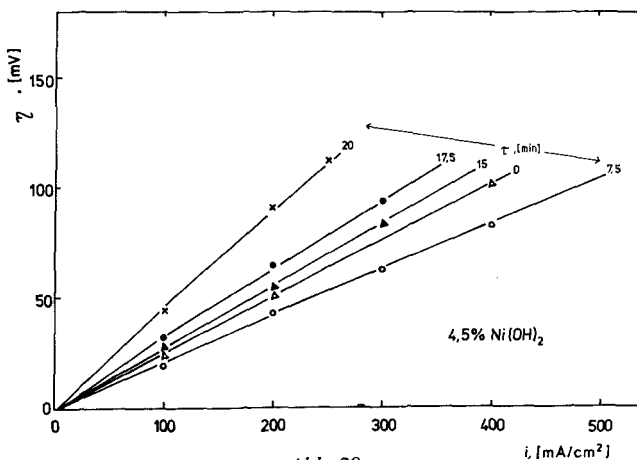


Abb. 29:

η -I-Kennlinien von luftoxidierten Raney-NiTi2-Katalysatoren mit 4,5% Ni(OH)_2 -Gehalt des ungetemperten Ausgangsmaterials und der Temperzeit t als Parameter.

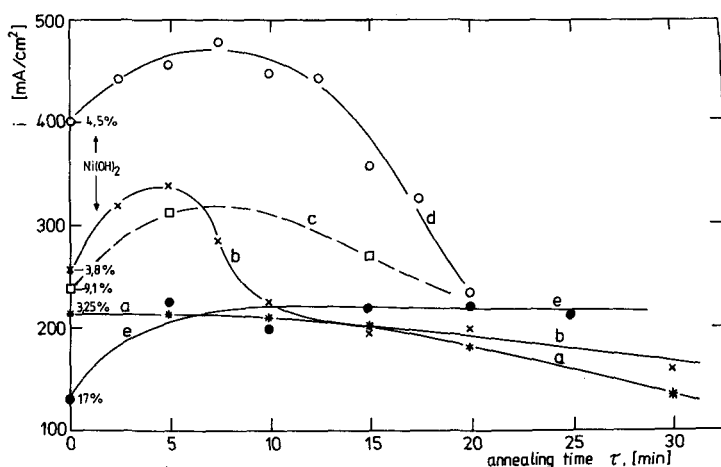


Abb. 30:

Stromdichte bei 100 mV Polarisation in Abhängigkeit von der Temperzeit im H_2 -Strom mit dem $Ni(OH)_2$ -Gehalt des ungetemperten Katalysators als Parameter. 30 mg/cm² Katalysatorbelegung, 80°C, 6 n KOH.

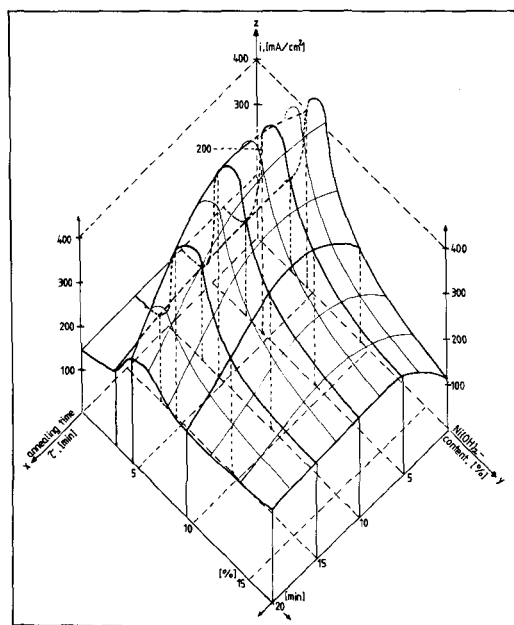


Abb. 31:

Quasi-dreidimensionale Darstellung der bei 100 mV Polarisation, 30 mg/cm²-Belegung und 80°C mit Raney-NiTi₂-Katalysatoren erreichbaren Stromdichten in Abhängigkeit vom $Ni(OH)_2$ -Gehalt und der Temperzeit.

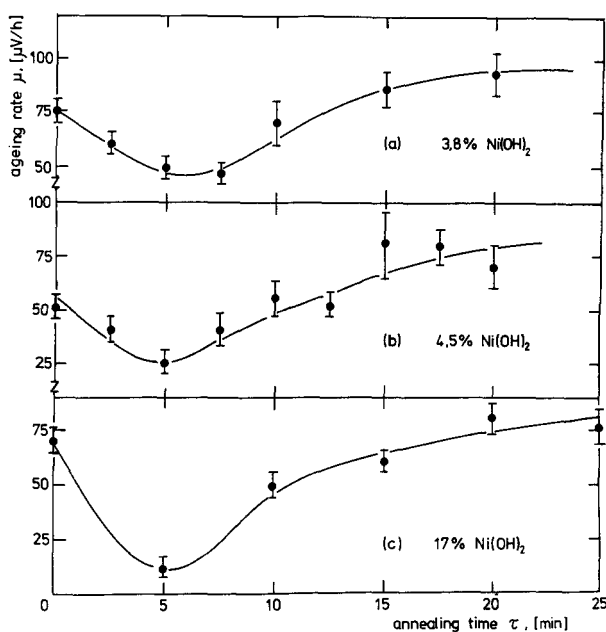


Abb. 32:

Alterungsrate von H_2 -getemperten Raney-NiTi₂-Katalysatoren mit unterschiedlichen Ni(OH)_2 -Anfangsgehalten als Funktion der Temperzeit.

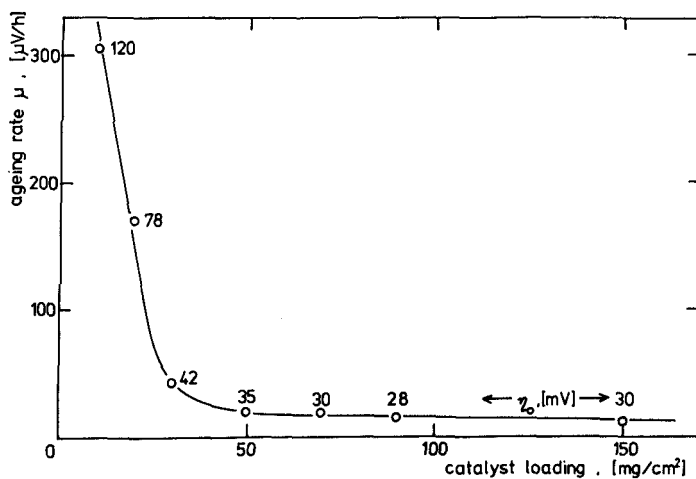


Abb. 33:

Alterungsrate von Raney-NiTi₂-Katalysatoren als Funktion der Belegungsdichte der Elektroden.

dimensionaler Darstellung die bei 100 mV Polarisation gemessene Stromdichte über dem $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Anteil und der Temperatur aufgetragen. Diese Darstellung zeigt, daß der Bereich hoher katalytischer Aktivität recht klein ist. Optimale Verhältnisse sind bei einem Raney-NiTi₂-Katalysator mit einem α -Ni(OH)₂-Anfangsgehalt von ca. 5% nach einer Temperung bei 350°C im H₂-Strom über 5–10 min zu erwarten.

Analog zu Abb. 28 wurden auch die getemperten Raney-NiTi₂-Katalysatorproben galvanostatischen Langzeitversuchen unterworfen, die sich z. T. über mehrere tausend Stunden hinzogen. In Abb. 32 sind die dabei ermittelten Alterungsraten über der Temperatur aufgetragen, Parameter ist der Ni(OH)₂-Anfangsgehalt. Auch hier wird deutlich, welche günstige Auswirkung die Temperung ausübt: Die katalytische Aktivität und die Langzeitstabilität des Katalysators werden gleichermaßen wesentlich verbessert.

Die Alterungsrate hängt entscheidend von der Anfangspolarisation ab. Diese Anfangspolarisation kann bei gleicher flächenbezogener Stromdichte durch Erhöhung der Katalysatormenge erniedrigt werden. Damit sinkt aber auch die Alterungsrate, wie aus Abb. 33 ersichtlich. Durch genügende Katalysatorbelegung der Elektroden mit dem vergleichsweise preiswerten Raney-NiTi₂ können hochbelastbare Elektroden (z. T. über 1 A/cm²) zusammengesetzt werden, deren Leistungsfähigkeit auch nach mehreren tausend Betriebsstunden kaum abgenommen hat.

9. Komplette Brennstoffzellen-Aggregate

Diese Entwicklungsarbeiten im Institut für Technische Physik der TU Braunschweig erfolgten immer in fruchtbarer und kollegialer Zusammenarbeit mit der Industrie, anfangs mit der Ruhrchemie, später mit den entsprechenden Arbeitsgruppen von Siemens und Varta.

Tabelle 1:

*Brennstoffzellenaggregat kleiner Leistung für langen wartungsfreien Betrieb
der Varta AG*

Nennleistung	100 Watt
Nennspannung	12 V
Überlastfaktor	1,25
Brennstoff	H ₂ , technisch rein
Oxidans	O ₂ , technisch rein
Betriebsdruck	1,0 ± 0,1 atü
Elektrolyt	6 n KOH, wäßrige Lösung
Betriebstemperatur	+40°C
Umgebungstemperatur	–35°C bis +55°C
Wartungsfreier Betrieb	sechs Monate
Elektrodentypus	Fünfschicht-Januselektrode
Nennstromdichte	27,5 mA/cm ²
Elektrodenfläche	308 cm ² /Zelle
Lebensdauer	35.000 h erprobt

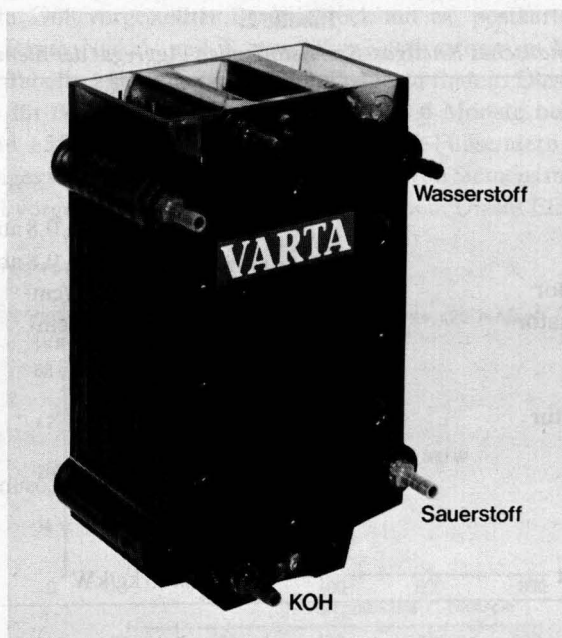


Abb. 34:
100-W-Brennstoffzellenblock in Vergußbauweise der Varta AG.

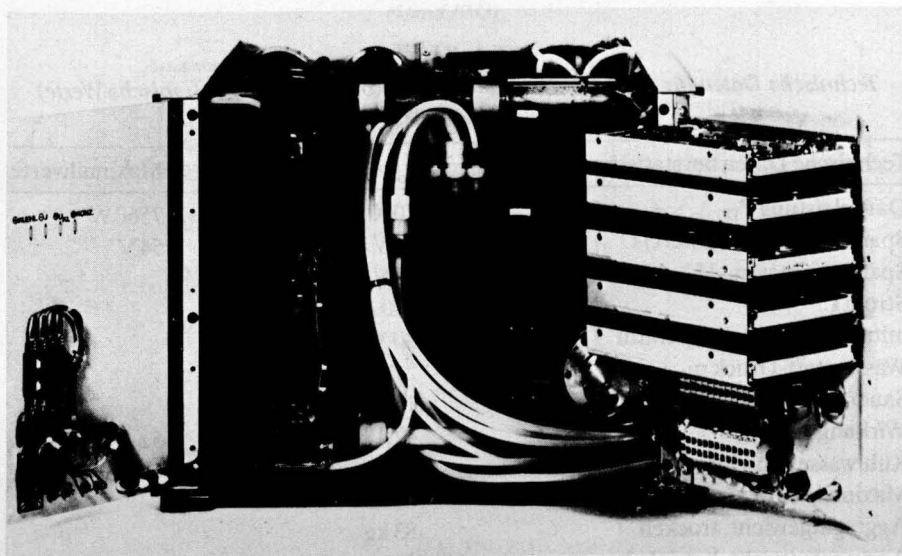


Abb. 35:
2,4-kW-H₂/O₂-Brennstoffzellenaggregat der Siemens AG.

Tabelle 2:*Vollautomatisches Knallgas-Brennstoffzellen-Aggregat der Siemens AG*

Nennleistung	2,4 kW
Überlastfaktor	1,3
Nennspannung	24 V
Zellenzahl	33
Brennstoff	H ₂ , technisch rein, 0,8 atü
Oxidans	O ₂ , technisch rein, 0,8 atü
Anodenkatalysator	Raney-Ni, 100 mg/cm ²
Kathodenkatalysator	Raney-Ag, 50 mg/cm ²
Stromdichte	310 mA/cm ²
Leistungsdichte	245 mW/cm ²
Betriebstemperatur	80°C
Vergußmasse	Polysulfon
Elektrolyt	6 n KOH, wäßrige Lösung
Batteriegewicht	23 kg
Totalgewicht	53 kg
Leistungsgewicht	7,4 bzw. 15 kg/kW

Tabelle 3:

Technische Daten für das 7 kW-Brennstoffzellenkompaktaggregat (typische Werte)
Stand 1983

Technische Daten bei statischer Belastung		Maximalwerte
Dauerleistung P_D	7000 W	7560 W
Spannung (Anfangswert) U	50 V	54 V
Spannung maximal U_{\max}	70 V	
Strom I	140 A	
mittlere Betriebstemperatur	80°C	
Wasserstoff-Druck p_{H_2}	2,1 bar	
Sauerstoff-Druck p_{O_2}	1,9 bar	
Wirkungsgrad η_g	47,1%	50,8%
Kühlwassereintrittstemperatur bei	20°C	
Maximale Kühlwasseraustrittstemperatur	50°C	
Aggregatgewicht, trocken	83 kg	
Aggregatgewicht, betriebsbereit	102 kg	
Abmessungen des Aggregatblockes	0,242 × 0,247 × 1,160 m	

Ein von Varta 1968 vorgestellter Batterieblock mit ca. postkartengroßen DSK-Elektroden mit Raney-Nickel- und Raney-Silber-Katalysatoren in Vergußbauweise zeigt Abb. 34, in Tabelle 1 sind die technischen Daten zu finden. Diese H_2 - O_2 -Brennstoffzelle wurde für den wartungsfreien Betrieb über 6 Monate bei Temperaturen zwischen -35 und $+55^\circ C$ für die Versorgung von Fernseh-Füllsendern gebaut [30].

Ein vollständiges vollautomatisches H_2 - O_2 -Element von Siemens mit 2,4 kW Nennleistung, das 1971 vorgestellt wurde, ist in Abb. 35 zu sehen. Dieses Element ist aus ge-

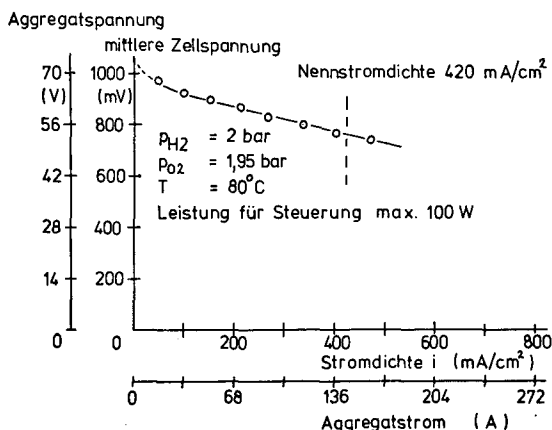


Abb. 36:

Strom-Spannungskennlinie des 7 kW-Brennstoffzellenkompaktaggregates von Siemens (Stand 1983).

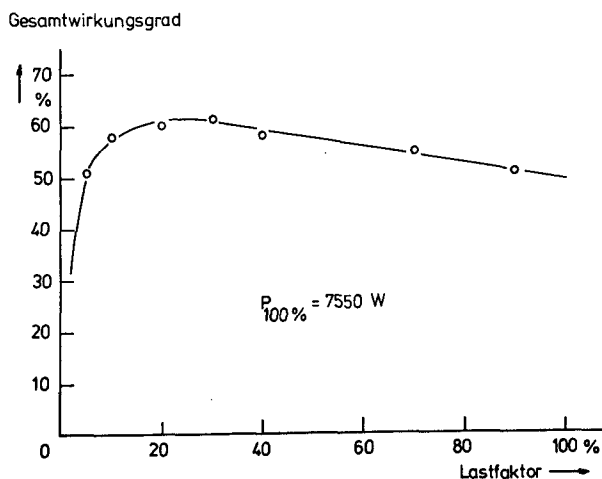


Abb. 37:

Gesamtwirkungsgrad des 7 kW-Brennstoffzellenkompaktaggregates von Siemens in Abhängigkeit vom Lastfaktor (Stand 1983).

stützten Elektroden aufgebaut, die mit Polysulfon zu Modulen vergossen sind; rechts befindet sich eine Einheit zur Abführung des Reaktionswassers und der Reaktionswärme, ferner die Elektrolytumlaufrpumpe, der Elektrolytbehälter und die Regelungseinrichtungen. In Tabelle 2 sind die technischen Daten dieses Aggregates aufgeführt [31].

Heute werden von Siemens Brennstoffzellen nach denselben Prinzipien gebaut, deren Leistung pro Gewicht und Volumen durch Verbesserung der Katalysatoren, der Elektrodenstrukturen, der Anhebung der Betriebstemperatur usw. aber weit angehoben worden ist [32, 33], wie Tabelle 3 zeigt. Als Katalysatoren für die O_2 -Kathoden wird auf Hydroxide gefälltes Silber und für die H_2 -Anoden luftkonserviertes Raney-NiTi2 verwendet. Typische Betriebseigenschaften dieses kompletten Aggregates geben Abb. 36 und 37 wieder. Diese Aggregate können durch ihren modularen Aufbau zu größeren Einheiten zusammengefaßt werden und sind kommerziell erhältlich. Der praktische Einsatz dieser Brennstoffzellen ist zunächst auf Spezialgebiete wie für den Antrieb von Unterwasserfahrzeugen, mobile und stationäre Stromversorgungsaggregate (auch Notstromaggregate) beschränkt. Mit der Zahl der verkauften und eingesetzten Einheiten werden weitere Erfahrungen gesammelt werden, die zusammen mit den mit der Stückzahl sinkenden Preisen weitere Einsatzmöglichkeiten erwarten lassen.

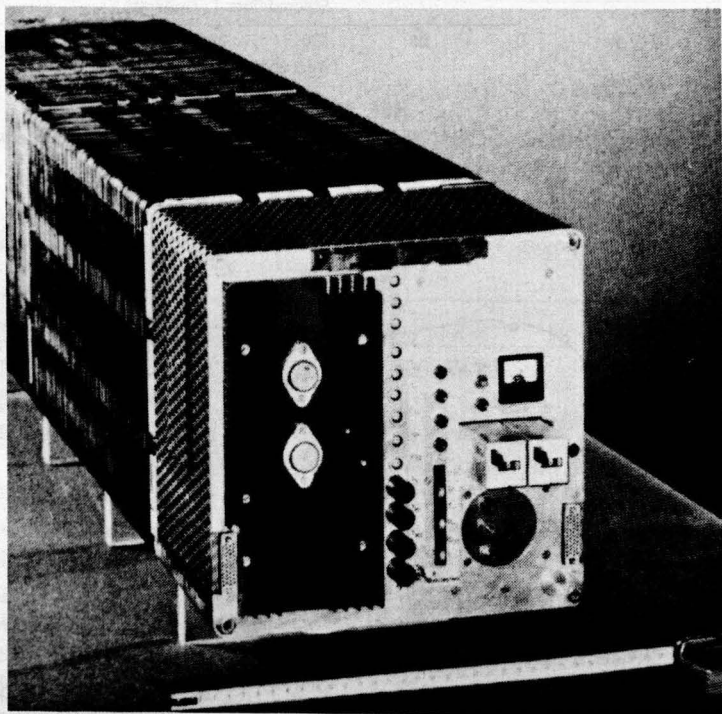


Abb. 38:

Ansicht des 7 kW-Brennstoffzellenaggregates von Siemens.

10. Von der Grundlagenforschung zur technischen Anwendung

Die langjährigen Arbeiten im Institut für Technische Physik der TU Braunschweig über Brennstoffzellen haben überaus deutlich gezeigt, wie weit der Weg von den ersten Grundlagenforschungen bis zur technischen Realisierung und der Marktreife eines neuen Produktes ist und wieviele Schwierigkeiten dabei zu überwinden sind. Die auftretenden Probleme insbesondere in technischer Hinsicht überfordern mit Sicherheit die Möglichkeiten eines Hochschulinstitutes der Physik, zu dessen Aufgaben aber auch z.B. nicht die Markteinführung eines neuen Produktes gehört. Auf der anderen Seite kann ein Hochschulinstitut aber die Grundlagen für die technische Realisierung durch die Industrie schaffen. So galten auch die ersten Arbeiten im Institut für Technische Physik der gesamten Brennstoffzelle, da nahezu alle Einzelprobleme anfangs zu den Grundlagen zählten. Je weiter die Entwicklung fortschritt und je mehr technische Fragen zur Lösung anstanden, desto mehr konzentrierten sich die Arbeiten im Institut für Technische Physik auf Teilprobleme wie Katalysatorverbesserung, Wasserausbringung, neue flüssige Brennstoffe usw. Dadurch war über viele Jahre eine fruchtbare und beiden Teilen zum Vorteil gereichende Zusammenarbeit zwischen Hochschule und Industrie möglich. Die Voraussetzung hierzu ist in der Person des langjährigen Institutsleiters, Prof. Dr. E. Justi, zu sehen, der es in beispielhafter und in der Physik leider selten gewordener Weise verstanden hat, diese Brücke zwischen Industrie und Hochschule zu schlagen und aufrechtzuerhalten. Bei aller Freiheit der Forschung, die E. Justi seinen Mitarbeitern stets gewährt hat, wurde uns als seinen Schülern immer das Gewicht der Grundlagen, das technisch Machbare und vor allem die Bedeutung der Verbindung beider bewußt gemacht. Hierfür haben ihm seine zahlreichen Schüler, aber auch die Wissenschaft und deren technische Anwendung zu danken.

Literatur

- [1] JUSTI, E.: Jahrb. Akad. Wiss. Lit. Mainz, S. 200 (1955).
- [2] JUSTI, E., WINSEL, A.: Kalte Verbrennung – Fuel Cells, Steiner Verlag, Wiesbaden (1982).
- [3] KORDESCH, K., MARKO, A.: Österr. Chem.-Ztg., v. 52, 125–131 (1951).
- [4] BACON, F.T.: in G. J. Young: Fuel Cells, p. 51, Reinhold Publ. Corp., New York 1960.
- [5] JUSTI, E., SCHEIBE, W., WINSEL, A.: DBP 1019361 (1954).
- [6] STURM, F. v., WEIDLICH, E., NISCHIK, H.: Ingenieur Digest, v. 5, 52 (1966).
- [7] HOLTHUSEN, H., WENDTLAND, R., WINSEL, A.: Troisième Journées Internat. d'Etude des Piles à Combustible, S. 154 (1969).
- [8] HOLTHUSEN, H.: Dissertation, TU Braunschweig (1973).
- [9] BRENNECKE, P.: Dissertation, TU Braunschweig (1978); BRENNECKE, P., EWE, H.: Chem.-Ing.-Tech. **52**, p. 426 (1980).
- [10] EWE, H.: Habilitationsschrift, TU Braunschweig (1974).
- [11] SELBACH, H.-J.: Diplomarbeit, TU Braunschweig (1974).
- [12] EWE, H., JUSTI, E., SELBACH, H.-J.: Energy Conv. **20**, p. 75 (1980).
- [13] CANDY, J.-P., FOUILLOUX, P., KEDDAM, K., TAKENOUTI, H.: Electrochim. acta **27**, p. 1585 (1982).
- [14] LOHRBERG, K., KOHL, P.: Electrochim. acta **29**, p. 1557 (1984).

- [15] RICHTER, G.: 2. Intern. Symp. of Fuel Cells, Brüssel (1969).
- [16] SCHMITT, A.: Dissertation, TU Braunschweig (1973).
- [17] MUND, K., RICHTER, G., STURM, F. v.: J. Electrochem. Soc. **124**, p. 1 (1977).
- [18] PZHENICHNIKOV, H., BURSHEIN, R., LAINER, D., KAGAN, N., MELIKOVA, G., SABIROV, F.: Pat. UDSSR 147616 (1961).
- [19] JUNG, M., DÖHREN, H. v.: Metalloberfläche **25**, p. 42 (1971).
- [20] STRASSER, K.: etz **101**, p. 1218 (1980).
- [21] GUTBIER, H.: Dechema-Monographie, Bd. 92, p. 297 (1982).
- [22] WENDTLAND, R.: Brennstoff-Chemie **20**, p. 34 (1969).
- [23] JUNG, M., DÖHREN, H. v.: DBP 1185582 (1962).
- [24] DOUZEK, F.B: SERAI-Tagung, Brüssel (1965).
- [25] STURM, F. v., CNOBLOCH, H., NISCHIK, H. MARCHETTO, M.: Abh. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig **49**, 169 (1967).
- [26] DOUSEK, F.P., JANSTA, J., RIHA, J.: Collect. Czech. chem. Commun. **31**, 457 (1966).
- [27] SELBACH, H.-J.: Dissertation, TU Braunschweig (1982).
- [28] EWE, H., JUSTI, E., SELBACH, H.-J.: Energy Convers. Mgmt. **23**, 245 (1983).
- [29] MUND, K.: 23rd. Meeting ISE, Stockholm (1972).
- [30] EWE, H., JUSTI, E., SELBACH, H.-J.: Energy Convers. Mgmt. **24**, 89 (1984).
- [31] WINSEL, A.: 2^{es} Journées Internat. d'Etude des Piles à combustible, Brüssel 1967.
- [32] GUTBIER, H.: Bild d. Wiss. **11**, 76 (1974).
- [33] STRASSER, K.: Electrochem. Soc. **127**, 2172 (1980).
- [34] STRASSER, K.: Symp. über Energiespeicherung und -umwandlung, „Energie 83“, Hamburg (1983).